



⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 54 642 A 1**

US 6,436,475

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 22/56**  
C 23 C 22/57  
C 23 C 22/66  
C 23 F 11/08

⑲ Aktenzeichen: 196 54 642.7  
⑳ Anmeldetag: 28. 12. 96  
㉔ Offenlegungstag: 17. 9. 98

**DE 196 54 642 A 1**

⑦① Anmelder:  
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Adler, Hans-Jürgen P., Prof. Dr., 01796 Pirna, DE;  
Bram, Christian, Dipl.-Phys., 91207 Lauf, DE; Feser,  
Ralf, Prof. Dr., 58644 Iserlohn, DE; Jähne, Evelin,  
Dipl.-Chem., 01109 Dresden, DE; Jung, Christian,  
Dipl.-Ing., 91056 Erlangen, DE; Mäge, Iris,  
Dipl.-Chem., 01129 Dresden, DE; Rudolph, Jürgen,  
Dipl.-Chem. Dr., 67591 Mörsstadt, DE; Sebralla, Lars,  
Dipl.-Ing., 63486 Bruchköbel, DE; Stratmann,  
Martin, Prof. Dr., 91077 Neunkirchen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
US 50 59 258  
US 43 51 675  
EP 00 12 909 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wässrige Lösung zur Behandlung metallischer Oberflächen und Verfahren zu ihrer Verwendung

⑤⑦ Beschrieben wird eine wässrige Lösung zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen. Die Lösung hat einen pH-Wert von 2 bis 13 und enthält eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis 1 Mol/l. Y ist eine organische Gruppe R, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat. X ist eine COOH-, HSO<sub>3</sub>-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO- oder (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-Gruppe. Z ist eine OH-, SH-, NH<sub>2</sub>-, NHR'-, CN-, CH=CH<sub>2</sub>-, OCN-, Epoxy-, CH<sub>2</sub>=CR''-COO-, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO- oder (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-Gruppe. R' ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. R'' ist ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Ferner wird ein Verfahren zur Verwendung dieser wässrigen Lösung beschrieben.

**DE 196 54 642 A 1**

Die Erfindung bezieht sich auf eine wäßrige Lösung zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen. Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Verwendung der wäßrigen Lösung.

Es ist bekannt, daß die Korrosion von polymerbeschichteten, metallischen Oberflächen auf elektrochemische Reaktionen an der Phasengrenze Metall/Polymer zurückzuführen ist. Bei vielen in der Technik angewendeten Beschichtungsverfahren werden daher Metalloberflächen vor dem Auftragen einer Lack- oder Kunststoffschicht mit einer anorganischen Konversionsschicht (z. B. Zinkphosphat) überzogen. Durch Konversionsbehandlung mittels schichtbildender Phosphatierung oder Chromatierung wird die metallische Oberfläche für eine anschließende Beschichtung mit einem Lack oder mit einem Kunststoff vorbereitet.

Die Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen erfolgt auch heute noch durch Gelbchromatierung, wobei eine saure Chromatlösung mit einem pH-Wert von 1 bis 2 verwendet wird, durch die sich auf dem Aluminium eine Schutzschicht ausbildet. Die Schutzschicht besteht aus einem unlöslichen Aluminium-Chrom(III)-Mischoxid und bewirkt die hohe Passivität der Oberfläche gegen Korrosion. Der in der Oxidschicht deponierte Restgehalt unverbrauchter Chromationen bewirkt zusätzlich einen Selbstheilungseffekt bei einer beschädigten Lack- oder Kunststoffbeschichtung. Die Gelbchromatierung von Aluminiumoberflächen hat allerdings den Nachteil, daß sie gegenüber einer Lack- und Kunststoffschicht nur unzureichende haftungsvermittelnde Eigenschaften aufweist. Es kommt hinzu, daß Chromationen aus freibewitterten Schichten in nachteiliger Weise ausgewaschen werden.

Als Alternative zur Chromatierung wurde ein Verfahren entwickelt, daß mit Zirkonsalzen, Fluoriden, Phosphaten und organischen Polymeren (z. B. Polyacrylate und Polyvinylalkohole) arbeitet. Mit diesem Verfahren werden auf Aluminiumoberflächen Schichten gebildet, die dem Substrat einen gewissen Korrosionsschutz und ein recht gutes Haftungsvermögen für Lack- und Kunststoffbeschichtungen verleihen. Allerdings ist der erzielte Korrosionsschutz nicht immer befriedigend.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, metallische Oberflächen aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen durch Behandlung mit organischen Substanzen für das Aufbringen von Lack- und Kunststoffbeschichtungen optimal auszurüsten.

So ist aus der DE-A 31 37 525 ein Verfahren zur Korrosionshemmung in einem wäßrigen System bekannt, bei dem das wäßrige System wenigstens ein wasserlösliches anorganisches Nitrit und wenigstens eine organische Diphosphonsäure oder wenigstens ein Salz der Diphosphonsäure enthält. Die Diphosphonsäure liegt im wäßrigen System mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 ppm vor. Mit dem bekannten wäßrigen System sollen insbesondere Korrosionsprobleme in Kühlsystemen vermieden werden. Im wäßrigen System sind besonders die Hydroxyethylidendiphosphonsäure und deren anorganische Salze bevorzugt.

Ferner ist aus der US-A 5059258 ein Verfahren bekannt, bei dem zunächst auf einem Aluminiumsubstrat bei einem pH-Wert von 2 bis 14 eine Schicht aus Aluminiumhydroxid erzeugt wird und bei dem danach auf der Aluminiumhydroxidschicht durch Behandlung mit einer organischen Phosphinsäure oder einer organischen Phosphonsäure eine weitere Schicht abgeschieden wird. Der organische Rest der Phosphin- und Phosphonsäure enthält jeweils 1 bis 10 organische Gruppen und 1 bis 30 C-Atome. Im Molekül der organischen Phosphin- und Phosphonsäuren sind 1 bis 10 Phosphin- und Phosphonsäure-Gruppen enthalten. Zur Erzeugung der Hydroxidschicht wird eine wäßrige Lösung verwendet, in der Amine, Aminoalkohole, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate oder Ammoniak enthalten sind. Zur Erzeugung der zweiten Schicht wird eine Lösung verwendet, in der die Phosphin- und Phosphonsäuren in einer Konzentration von 0,001 mol/l bis zur Sättigungskonzentration vorliegen und die als Lösungsmittel Wasser, einen Alkohol oder ein organisches Lösungsmittel enthält. Die Phosphin- und Phosphonsäuren enthalten als organische Gruppen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Amine, Amide, Thioamide, Imide, Lactame, Aniline, Piperidine, Pyridine, Kohlehydrate, Ester, Lactone, Ether, Alkene, Alkohole, Nitrile, Oxime, Silikone, Harnstoffe, Thioharnstoffe, perfluorierte organische Gruppen, Silane und Kombinationen dieser Gruppen. Die zweite Schicht wirkt auf dem Substrat insbesondere als guter Haftvermittler für Lack- und Kunststoffbeschichtungen sowie für Anstriche.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine wäßrige Lösung zu schaffen, mit der metallische Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen, behandelt werden und die den metallischen Oberflächen insbesondere ein gutes Haftungsvermögen für Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe verleiht, wobei die Lösung gegenüber den metallischen Oberflächen auch eine korrosionsinhibierende Wirkung entfalten soll. Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verwendung der wäßrigen Lösung zu schaffen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Lösung einen pH-Wert von 2–13 hat und  $10^{-5}$  bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine organische Gruppe R ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat, wobei X eine  $\text{COOH-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO-}$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ ,  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$  oder  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist, wobei Z eine  $\text{OH-}$ ,  $\text{SH-}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}'$ ,  $\text{CN-}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{OCN-}$ , Epoxy-,  $\text{CH}_2=\text{CR}''\text{-COO-}$ , Acrylsäureamid-,  $\text{COOH-}$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO-}$ ,  $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$ ,  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO-}$  oder  $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$ -Gruppe ist, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

Die Wirkung der wäßrigen Lösung beruht auf der Fähigkeit der Verbindungen XYZ, sich spontan zu organisieren und auf metallischen Oberflächen sehr dünne, geschlossene Filme auszubilden, wobei insbesondere eine Orientierung der sauren Gruppen in Richtung der metallischen Oberfläche erfolgt und zwischen den auf der metallischen Oberfläche befindlichen Metallhydroxidgruppen sowie den sauren Gruppen der Verbindung XYZ eine chemische Bindung entsteht. Die Struktur der Verbindungen XYZ wurde erfindungsgemäß so gewählt, daß sich sowohl eine reaktive Anbindung des dünnen Films an die Metalloberfläche als auch an die Matrix von Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen ergibt. Die geradkettige organische Gruppe R wirkt als "Abstandhalter" zwischen den

Gruppen X und Z; sie verleiht der Verbindung XYZ quasi die Eigenschaften eines Tensids, da die organische Gruppe R hydrophobe Eigenschaften aufweist. Die Gruppe Z verleiht der beschichteten Oberfläche eine gute Benetzbarkeit und Reaktivität gegenüber Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen. Wenn auf die dünnen Filme Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe aufgebracht werden, bleiben die vorteilhaften Eigenschaften der dünnen Filme auch unter der Einwirkung korrosiver Medien erhalten, so daß die metallischen Oberflächen gegen Korrosion geschützt sind. Die reaktive Gruppe Z sollte insbesondere auf die einzelnen Lacke abgestimmt sein.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß 0,1 bis 50% des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind. Diese organischen Lösungsmittel bewirken eine höhere Löslichkeit der Verbindungen XYZ, bei denen es sich in der Regel um größere Moleküle handelt, deren Löslichkeit in reinem Wasser nicht sehr hoch ist. Andererseits enthält die Lösung immer eine große Menge an Wasser, so daß auch bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel noch von einem wäßrigen System gesprochen werden kann.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt. Die kritische Mizellbildungskonzentration cmc ist eine für das jeweilige Tensid charakteristische Konzentration, bei der die Aggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen einsetzt. Die Aggregation ist reversibel. Unterhalb der cmc, d. h. beim Verdünnen der Lösungen, zerfallen die Mizellen wieder in monomere Tensidmoleküle. Der Zahlenwert der cmc hängt für jedes Tensid von seiner Konstitution sowie von äußeren Parametern, wie Ionenstärke, Temperatur und Konzentration von Additiven, ab. Als Methoden zur Bestimmung der cmc eignen sich u. a. Oberflächenspannungsmessungen. Dabei wird mit Hilfe der Ring- oder Plattenmethode die Oberflächenspannung  $\delta$  einer Tensidlösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration c bei konstanter Temperatur bestimmt. Die cmc erkennt man als Knickpunkt in der Meßkurve  $\delta = f(c)$ . Beispiele zur Bestimmung der cmc verschiedener Tenside finden sich in "Die Tenside" Hrsg. v. Kosswig und Stache, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993.

Nach der Erfindung hat es sich besonders bewährt, wenn die Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält. Der Entschäumer erleichtert die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung, die aufgrund der Tensideigenschaften der Verbindungen XYZ zur Schaumbildung neigt. Der Lösungsvermittler begrenzt in vorteilhafter Weise die Verwendung organischer Lösungsmittel und begünstigt die Verwendung von reinem Wasser. Sowohl als Entschäumer als auch als Lösungsvermittler können beispielsweise Aminoalkohole verwendet werden.

Nach der Erfindung hat es sich in einigen Fällen bewährt, wenn die Verbindungen des Typs XYZ in der Lösung als Salze vorliegen. Die Salze sind in der Regel besser löslich als die Verbindungen selbst, und außerdem sind die gelösten Salze sehr stabil, so daß die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung durch die Verwendung der Salze der Verbindungen XYZ verbessert wird. In der Praxis werden insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze eingesetzt.

Gemäß der Erfindung ist R eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, oder eine unverzweigte, geradkettige Gruppe, die aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen  $C_6H_4$ -Kernen besteht, oder eine Gruppe, die aus einem oder zwei unverzweigten, geradkettigen Alkylresten mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen sowie aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen  $C_6H_4$ -Kernen besteht. Alle erfindungsgemäßen Gruppen R sind also durch eine geradkettige, unverzweigte Molekülstruktur gekennzeichnet, die bestens geeignet ist, als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z zu wirken. Die Gruppen R können also erfindungsgemäß folgende Struktur haben:

- a)  $X-(CH_2)_m-Z$ ;  $m = 2$  bis 20
- b)  $X-(C_6H_4)_n-Z$ ;  $n = 1$  bis 4
- c)  $X-(CH_2)_o-(C_6H_4)_p-(CH_2)_q$ ;  $o = 0$  bis 12,  $p = 1$  bis 4,  $q = 0$  bis 12, o oder q und gleich 0.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn R eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen oder eine  $p-CH_2-C_6H_4-CH_2$ -Gruppe oder eine  $p,p'-C_6H_4-C_6H_4$ -Gruppe ist. Diese Gruppen R verleihen den erfindungsgemäßen Verbindungen XYZ sehr gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und andere organische Beschichtungen. Ferner ist es besonders vorteilhaft, wenn X eine  $(OH)_2PO_2$ - oder  $(OH)(OR')PO_2$ -Gruppe ist und wenn Z eine  $(OH)_2PO_2$ -,  $(OH)(OR')PO_2$ -,  $OH$ -,  $SH$ -,  $NHR'$ -,  $CH=CH_2$ - oder  $CH_2=CR''-COO$ -Gruppe ist. Verbindungen des Typs XYZ, die mit den vorgenannten Gruppen X und Z ausgestattet sind, haben ebenfalls gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und Kunststoffbeschichtungen und gehen darüber hinaus mit den metallischen Oberflächen eine feste chemische Bindung ein.

Lösungen, welche die nachfolgend genannten Verbindungen des Typs XYZ enthalten, haben sehr gute haftvermittelnde und korrosionshemmende Eigenschaften: 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan, 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphorsäure-12-Dodecan, p-Xylylendiphosphorsäure, 1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Decandiphosphorsäure, 1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan, 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan, 1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Decandiphosphorsäure, p,p'-Biphenyldiphosphorsäure, 1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan. Diese Verbindungen gehen mit den metallischen Oberflächen über die Phosphon- und Phosphorsäure-Gruppe eine Bindung ein und wirken sowohl durch ihre aliphatische bzw. aromatische Gruppe als auch durch ihre funktionelle Gruppe Z als Haftvermittler gegenüber den verschiedenen organischen Bestandteilen der Lacke, der Kunststoffbeschichtungen, der Anstriche, der Dichtungsmassen und der Klebstoffe.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird ferner durch ein Verfahren zur Verwendung der wäßrigen Lösung gelöst, bei dem die Lösung durch Tauchen, Spritzen oder Walzen bei 10 bis 100°C auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird, wobei die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt. Es hat sich gezeigt, daß auf den metallischen Oberflächen ein dünner Film entsteht, wenn die wäßrige Lösung durch Tauchen, Spritzen oder Walzen aufgebracht wird, wobei eine Spülung der behandelten metallischen Oberflächen nicht unbedingt erforderlich ist, aber vorteilhaft sein kann.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alka-

lisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden. Das verwundete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein. Die aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen bestehenden metallischen Oberflächen sind stets von oxidischen Schichten bedeckt und zusätzlich durch die oberflächliche Adsorption von Kohlendioxid, Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen kontaminiert. Diese kontaminierten Deckschichten sind nicht in der Lage, Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe dauerhaft zu binden und einen langfristigen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Daher werden die metallischen Oberflächen in der erfindungsgemäßen Weise vor der Behandlung mit der wäßrigen Lösung gereinigt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt. Durch das Spülen und Trocknen wird die Ausbildung des dünnen Films auf den metallischen Oberflächen nicht behindert. Das zum Spülen verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein.

Die wäßrige Lösung wird erfindungsgemäß zur Behandlung metallischer Oberflächen eingesetzt, auf die anschließend ein kathodischer oder anodischer Elektrotacklack, ein Pulverlack, ein Coil-Coating-Lack, ein lösungsmittelarmer High-Solid-Lack oder ein mit Wasser verdünnter Lack aufgebracht wird. Bei allen Lackierverfahren hat sich die Vorbehandlung der metallischen Oberflächen mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung besonders bewährt.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

#### Verfahren zur Verwendung der wäßrigen Lösung

Als Substrat werden Bleche verwendet, die aus der Legierung AlMg1 bestehen.

##### a) Tauchverfahren

Zunächst werden die Bleche bei Raumtemperatur während 3 Minuten in eine alkalische Beizlösung getaucht, die 32 g/l NaOH und 8 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche während 3 Minuten bei 40°C in eine saure Beizlösung getaucht, die 10 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 33 g/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Schließlich werden die gebeizten Bleche bei 40°C während 3 Minuten in die erfindungsgemäße wäßrige Lösung getaucht, welche die Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca.  $10^{-3}$  mol/l enthält. Anschließend erfolgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom.

##### b) Spritzverfahren

Die Bleche werden zunächst bei 65°C während 10 Sekunden mit einer alkalischen Beizlösung besprüht, die 10 g/l Bonder® V338M enthält. Anschließend werden die Bleche durch Besprühen mit Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche bei 50°C während 30 Sekunden mit einer sauren Beizlösung besprüht, die 16 g/l Bonder® V450M enthält. Anschließend werden die gebeizten Bleche durch Besprühen mit entsalztem Wasser gespült. Schließlich werden die Bleche mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung bei 40°C während 30 Sekunden besprüht. Es folgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung im Luftstrom bei Raumtemperatur. Die erfindungsgemäße Verbindung XYZ liegt in der wäßrigen Lösung in einer Konzentration von ca.  $10^{-3}$  mol/l vor. (® eingetragene Marke der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, DE).

##### c) Walzverfahren (Rollcoating)

Zunächst werden die Bleche entsprechend dem Spritzverfahren alkalisch und sauer gebeizt sowie gespült. Anschließend wird die erfindungsgemäße wäßrige Lösung auf die Bleche während zwei Sekunden bei Raumtemperatur aufgewalzt, wobei die Walze mit 25 U/Minute gefahren wird. In der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung liegt die Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca.  $10^{-3}$  mol/l vor. Nach dem Aufwalzen der wäßrigen Lösung werden die Bleche im Umluftofen bei 105°C getrocknet.

##### d) Verbindungen des Typs XYZ

Zur Durchführung der Verfahrensvarianten wurden wäßrige Lösungen verwendet, die folgende Verbindungen XYZ enthielten:

- 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan
- 1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan
- p-Xylylendiphosphonsäure
- 1,12-Dodecandiphosphonsäure.

##### e) Lackierverfahren

Die mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung behandelten Bleche wurden nach verschiedenen Verfahren lackiert. Es wurde sowohl ein kathodischer Elektrotacklack, als auch ein Pulverlack als auch ein Polyesterlack verwendet. Der Elektrotacklack wurde bei einer Spannung von ca. 250 Volt auf den Blechen elektrolytisch (kathodisch) abgeschieden und anschließend während 22 Minuten bei 180°C getrocknet. Der Pulverlack wurde auf die Bleche durch elektrostati-

# DE 196 54 642 A 1

sches Sprühen aufgebracht und anschließend bei 200°C während 10 Minuten getrocknet. Das Polyesterlack-System bestand aus einem Primer und einem Decklack. Beide Komponenten wurden auf die Bleche durch Rakeln aufgebracht. Nach dem Einbrennen hatte der Primer eine Schichtdicke von 5 µm, während der Decklack eine Schichtdicke von 25 µm aufwies. Die Einbrenntemperaturen betrugen für den Primer 216°C und für den Decklack 241°C.

## Beispiel 2

### Prüfungsergebnisse

In der nachfolgenden Tabelle sind die Prüfungsergebnisse enthalten, die bei Verwendung unterschiedlicher erfindungsgemäßer Substanzen gemessen wurden. Die Substanzen lagen in den erfindungsgemäßen Lösungen in einer Konzentration von ca.  $10^{-3}$  mol/l vor. Der mit Essigsäure verstärkte Salzsprühtest ESS zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten dünnen Filme einen sehr guten Unterwanderungsschutz gegenüber den Vergleichsblechen gewährleisten; von den Vergleichsblechen ist nur das chromatierte Blech ausreichend gegen Korrosion geschützt. Der T-Bend-Test, der unter der TO-Bedingung durchgeführt wurde, sowie der Gitterschnitt mit Erichsentiefung zeigen, daß die Lackhaftung auf den erfindungsgemäß behandelten Blechen besser ist als auf den Vergleichsblechen. Insgesamt sind also die mit der Erfindung erzielten Ergebnisse überraschend gut, da sie dem mit der Chromatierung erzielten Ergebnis bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig und bezüglich der Lackhaftung deutlich überlegen sind.

Durch winkelabhängige Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS) wurde die Orientierung der Moleküle der Verbindungen des Typs XYZ bestimmt. Durch die sehr begrenzte Ausdringtiefe der charakteristischen Photoelektronen ermöglicht die winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Abhängigkeit vom Winkel  $\alpha$  eine unterschiedliche Informationstiefe der Spektraldaten. So liegt die Informationstiefe bei kleinen Winkeln im Bereich von ca. 1 nm und bei größeren Winkeln im Bereich bis ca. 10 nm. Dies erlaubt es, die Orientierung der Moleküle zu bestimmen. Diese Methode ist zum Beispiel in der Veröffentlichung von Briggs, Practical Surface Analysis, 1990, Wiley & Sons, Chichester, beschrieben. Fig. 1 zeigt das Röntgenphotoelektronenspektrum des 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecans auf der Legierung AlMg1, in dem das XPS-Intensitätsverhältnis N/P in Abhängigkeit vom Winkel  $\alpha$  dargestellt ist, wobei N die Intensität des N1s-Peaks der Aminogruppe und P der P2s-Peak der Phosphorsäuregruppe ist und wobei die Abkürzung XPS für den Begriff Röntgenphotoelektronenspektroskopie steht. Das Spektrum beweist, daß die Phosphorsäuregruppe an die Metalloberfläche anbindet und die Aminogruppe von der Metalloberfläche abgewandt ist.

# DE 196 54 642 A 1

Tabelle

Verbin- dung	T-Bend-Test (TO) Abgeplatzte Fläche nach LPV 75 [%]	ESS-Test nach DIN 50021 ESS Unterwanderung [mm]	Gitterschnitt mit Erichsentiefung nach ISO 1520	Filiform-Test nach DIN 65472 [mm]
ADPS	1	< 1	0	—
AUDS	10	1	0	—
HDLS	10	1	0	—
XDPS	20	< 1	-	< 1
HDPS	10	< 1	-	< 1
DDPS	0	< 1	0	< 1
Vergleichsblech				
O	100	8	0	5
G	85	4	5	4
P	10	3	1	< 1
C	25	< 1	2	< 1

## Erläuterungen zur Tabelle

- ADPS =  $C_{12}H_{25}NH-(CH_2)_{12}-PO(OH)_2$   
 AUDS =  $NH_2-(CH_2)_{10}-COOH$   
 HDLS =  $OH-(CH_2)_{11}-COOH$   
 XDPS =  $(OH)_2PO-CH_2-C_6H_4-CH_2-PO(OH)_2$   
 HDPS =  $(OH)_2PO_2-(CH_2)_{12}-OH$   
 DDPS =  $(OH)_2PO-(CH_2)_{12}-PO(OH)_2$   
 O = AlMg1 - Originalblech  
 G = AlMg1, alkalisch/sauer gebeizt  
 P = AlMg1, phosphatiert  
 C = AlMg1, chromatiert  
 LPV = Labor-Prüf-Vorschriften, betriebsintern.

## Patentansprüche

- Wäßrige Lösung zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10 bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine organische Gruppe R ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat, wobei X eine  $COOH$ -,  $HSO_3$ -,  $HSO_4$ -,  $(OH)_2PO$ -,  $(OH)_2PO_2$ -,  $(OH)(OR')PO$ - oder  $(OH)(OR')PO_2$ -Gruppe ist, wobei Z eine  $OH$ -,  $SH$ -,  $NH_2$ -,  $NHR'$ -,  $CN$ -,  $CH=CH_2$ -,  $OCN$ -, Epoxy-,  $CH_2=CR''-COO$ -, Acrylsäureamid-,  $COOH$ -,  $(OH)_2PO$ -,  $(OH)_2PO_2$ -,  $(OH)(OR')PO$ - oder  $(OH)(OR')PO_2$ -Gruppe ist, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist.
- Wäßrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 50% des Wassers durch einen Alkohol

# DE 196 54 642 A 1

- mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind.
3. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt.
4. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält. 5
5. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen des Typs XYZ in der Lösung als Salze vorliegen.
6. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, oder eine unverzweigte, geradkettige, aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Kernen bestehende Gruppe, oder eine aus 1 oder 2 unverzweigten geradkettigen Alkylresten mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen sowie 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Kernen bestehende Gruppe ist. 10
7. Wäßrige Lösung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12-C-Atomen oder eine p-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine p,p'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe ist.
8. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß X eine (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>- oder (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-Gruppe ist. 15
9. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Z eine (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-, OH-, SH-, NHR'-, CH = CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>2</sub> = CR''-COO-Gruppe ist.
10. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen des Typs XYZ 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan, 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphonsäure-12-dodecen, p-Xylylendiphosphonsäure, 1,10-Decandiphosphonsäure, 1,12-Dodecandiphosphonsäure, 1-Phosphorsäure-12-hydroxydodecan, 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan, 1-Phosphorsäure-12-dodecen, 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan, 1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Dodecandiphosphorsäure, p,p'-Biphenyldiphosphorsäure 1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan enthält. 20
11. Verfahren zur Verwendung der wäßrigen Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung durch Tauchen, Spritzen oder Walzen bei 10 bis 100°C auf die metallischen Oberflächen aufgebracht wird. 25
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden. 30
14. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt. 35
15. Anwendung der wäßrigen Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 10, zur Behandlung metallischer Oberflächen, auf die anschließend ein kathodischer oder anodischer Elektrotauchlack, ein Pulverlack, ein Coil-Coating-Lack, ein lösungsmittelarmer High-Solid-Lack oder ein mit Wasser verdünnter Lack aufgebracht wird. 40

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

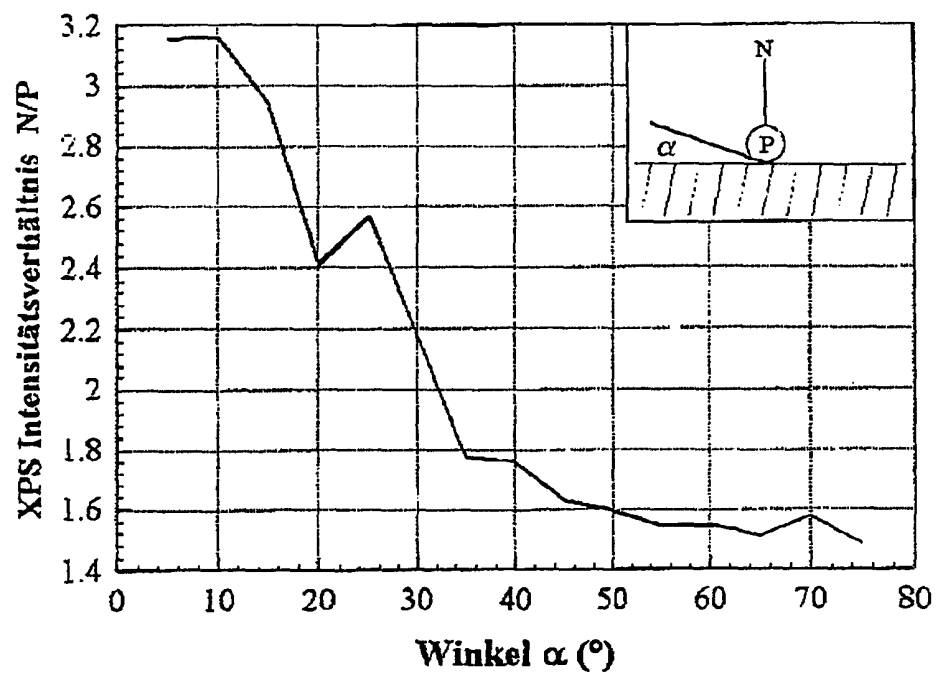


Fig. 1